

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-179509

(43)公開日 平成8年(1996)7月12日

(51)Int.Cl. <sup>®</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/11	5 0 3		
	7/004	5 0 6		
H 0 1 L	21/027			
			H 0 1 L 21/ 30	5 6 3
				5 7 4
			審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全8頁)	

(21)出願番号 特願平7-273963

(22)出願日 平成7年(1995)10月23日

(31)優先権主張番号 特願平6-265497

(32)優先日 平6(1994)10月28日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者	西 峰雄 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱 化学株式会社黒崎開発研究所内
(72)発明者	牧島 秀夫 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(74)代理人	弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】 反射防止組成物及びレジストパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 環境面で問題となる有機媒体の使用量が少な  
くても良好に反射防止膜を形成することができ、基板か  
らの光の反射を防ぐための反射防止膜として使用でき、  
フォトレジストとのミキシングが抑制され、薄い膜厚で  
もステップカバレッジが良好で、且つドライエッチング  
性が良好な反射防止組成物を提供する。また、解像度の  
低下やレジストパターンの変形が少なく、また塗布膜厚  
の変化による感度の変化が抑制されたパターン形成方法  
を提供する。

【解決手段】 ケン化度70%以上のポリビニルアルコ  
ール樹脂を含有する反射防止組成物を基板とフォトレジ  
スト膜との間に塗布し、パターン形成を行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板とフォトレジスト膜との間に塗布される反射防止組成物において、ケン化度70%以上のポリビニアルコール樹脂を含有することを特徴とする反射防止組成物。

【請求項2】 基板上に反射防止組成物を塗布して反射防止膜を形成させる工程、該反射防止膜上にフォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成させる工程、該フォトレジスト膜を露光してフォトレジスト膜に所定パターンを転写する工程、及び該フォトレジスト膜を現像液を用いて現像する工程、を包含するパターン形成方法において、該反射防止組成物として請求項1に記載の反射防止組成物を使用することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 反射防止組成物の塗布後、110°C以上の温度にて熱処理を加えることを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子等の作成に必要な微細加工に用いることができるフォトリソグラフィーにおける、反射防止膜を形成するための組成物及び反射防止膜を用いたパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】集積回路の製造等に代表される微細加工技術は、近年益々その加工精度を向上させており、ダイナミックランダムアクセスメモリー(DRAM)を例にとれば、現在では、サブミクロンの加工技術が大量生産レベルの技術として確立されている。このサブミクロンの加工にはg線(436nm)、i線(365nm)、KrFエキシマレーザー光(248nm)等の短波長の光を用いたフォトリソグラフィー技術が利用されている。これらのフォトリソグラフィー技術では、フォトレジスト組成物が使用されるが、このフォトレジスト組成物も改良を重ね高性能の組成物が種々検討されている(例えば、特開昭59-45439号公報、特開昭62-136637号公報、特開昭62-153950号公報、特開平4-136860号公報、特開平4-136941号公報等)。

【0003】フォトレジスト組成物に要求される特性としては、より高い解像性を有することは勿論であるが、転写されたパターンの寸法が、フォトレジスト組成物の塗布膜厚によって変動しないことが重要である。しかし、フォトリソグラフィーにおいては、光干渉の影響を受けるため、レジストの膜厚の変動に対するパターンの寸法変動を低下させることには限界があった。

【0004】即ち、照射される光は通常単色光であることもあり、フォトレジスト膜内に入射された光は、基板上で反射され、さらにフォトレジスト膜の上面でも反射されることによって膜内多重反射を繰り返す。その結果、干渉作用によって塗布膜厚の変化に対して感度に周期的な変化が起こり、さらには転写されるパターンの線巾の仕上がり寸法が、塗布膜厚の変動に応じて周期的に変化してしまい、パターンの寸法精度に限界があった。

【0005】また、照射される光が基板上で反射されると、本来光照射を受けないレジストの部分にも光が照射されることとなり、その結果転写パターンが変形してしまうという問題もあった。一般に、光の短波長化に伴い反射率は大きくなるため、上記のような基板からの光の反射の問題は、近年の照射光の短波長化によって一層大きな問題となっている。

【0006】基板からの光の反射を低減するために、フォトレジスト膜と基板との間に反射防止膜を形成させることが知られている(例えば、月刊Semiconductor World, 1994年6月号、第83頁～)。このような反射防止膜は、通常、露光波長に対して充分な吸収をもつ反射防止組成物を基板上に塗布・ペークすることによって形成され、その上にフォトレジスト膜を形成後、露光及び現像によってパターンの転写を行い、(1)露光後の現像時に反射防止膜をレジスト膜と同時に溶解する方法や、(2)現像によりレジストパターンを形成後に、酸素プラズマ等によるドライエッティングによって反射防止膜を選択的にエッティングする方法、によって反射防止膜を除去している。

【0007】これらの方法を用いる反射防止膜に要求される性能としては、次のようなことが挙げられる。①上記(2)の方法においては、エッティングに長時間を要するとフォトレジスト膜もエッティングされてしまうので、反射防止膜のエッティング時間を短くするためにもその膜厚は薄い方がよい。従って、反射防止組成物としては、できるだけ薄い膜厚で使用できることが求められる。②反射防止膜は基板全体に渡って均一な膜厚である必要があるが、使用する基板は通常段差を有しているので、このような段差を有する基板の、特に段差の部分(エッジ部)においても、他の部分と同様の膜厚の反射防止膜が形成できること(ステップカバレッジが良好なこと)が、求められる。③上記(2)の方法においては、フォトレジスト組成物にはドライエッティング耐性が高いことが要求される一方で、反射防止組成物にはドライエッティング耐性が低い(ドライエッティング性が良好である)ことが求められる。④反射防止膜とフォトレジスト膜とが混ざると解像度の低下やパターン形状の劣化を招くため、反射防止膜上に塗布されるフォトレジスト組成物と相互に溶解混合されないこと(ミキシングがないこと)が求められる。

【0008】特に、②の良好なステップカバレッジを得るには、塗布膜厚を厚くすればよいが、その一方で①の薄膜化の要求もあるため、薄く塗布したときもステップカバレッジの良い反射防止組成物が求められていた。従来においても、既存のキノンジアジド系のフォトレジ

50

ト組成物やポリイミド系のポリマーに吸光材料を添加して反射防止組成物とし、塗布後熱硬化させて不溶化させることによって反射防止膜として使用する試みもなされてきたが、このような反射防止組成物でも、上記の問題点の全てを解決することは困難であった。

【0009】また、キノンジアジド系のフォトレジスト組成物やポリイミド系の反射防止組成物では、媒体として有機媒体を多量に使用しており、環境面でも問題なしとは言えず、例えば、水媒体等にて反射防止膜を形成させることも望まれている。この問題を解決するため、水溶性有機化合物を用いる反射防止方法が検討されている（特開平1-147535号公報等）。しかし、これらの方法を上記方法に適用すると、この反射防止膜はフォトレジスト組成物とはミキシングを起こさないものの、露光後のフォトレジスト膜の現像時にこの反射防止膜が容易に現像液に溶解するため、フォトレジスト膜下の反射防止膜までもが現像液に溶解除去されてしまい、微細パターンの剥離消失等の問題が発生し、使用することは困難であった。そこで、水媒体等にて塗布でき、且つ、現像液には不溶であり、現像時の問題がない反射防止膜が望まれている。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決するものであって、その目的は、基板からの光の反射を防ぐための反射防止膜として使用でき、水媒体等にて塗布膜が形成でき、且つ、フォトレジストとのミキシングが抑制され、薄い膜厚でもステップカバレッジが良好であり、且つ、フォトレジスト膜の現像時には本反射防止膜は溶解することなく、且つドライエッチング性が良好な反射防止組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、解像度の低下やレジストパターンの変形が少なく、また塗布膜厚の変化による感度の変化が抑制されたパターン形成方法を提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明者らは種々検討を重ねた結果、特定のケン化度のポリビニルアルコール樹脂を含有させればすぐれた性能の反射防止組成物が得られ、またこの反射防止組成物を用いて反射防止膜を形成すれば良好なパターン形成ができるを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明の要旨は、基板とフォトレジスト膜との間に塗布される反射防止組成物において、ケン化度70%以上のポリビニルアルコール樹脂を含有することを特徴とする反射防止組成物、に存する。

【0012】また、本発明の他の要旨は、基板上に反射防止組成物を塗布して反射防止膜を形成させる工程、該反射防止膜上にフォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成させる工程、該フォトレジスト膜を露光してフォトレジスト膜に所定パターンを転写する工

程、及び該フォトレジスト膜を現像液を用いて現像する工程、を包含するパターン形成方法において、該反射防止組成物として、ケン化度70%以上のポリビニルアルコール樹脂を含有する反射防止組成物を使用することを特徴とするパターン形成方法、に存する。

## 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明の反射防止組成物においては、ケン化度70%以上のポリビニルアルコール樹脂を含有することを必須とする。

通常、ポリビニルアルコール樹脂は、ポリ酢酸ビニルを加水分解してポリ酢酸ビニル分子中のアセチル基を水酸基に変えて製造している。この水酸基の割合をモル%で表した値をケン化度と言い、ポリビニルアルコール樹脂はそのケン化度により、種々の性質を持ったものが知られている。例えば、一般的にはポリビニルアルコール樹脂は水溶性として知られているが、一方酢酸ビニルは水溶性ではなく、ケン化度が60%以下では水への溶解性は悪くなり、ケン化度が30%未満では実質的に全く溶解しない。また、逆にケン化度が高すぎても溶解性は低くなり、85~90%のものが最も溶解する性質を有している。本発明では、これらのポリビニルアルコール樹脂のなかでも、ケン化度70%以上のポリビニルアルコール樹脂を含有させることを必須としている。ケン化度70%以下では、例えば、現像時の耐現像液性が悪くなり、また、フォトレジスト膜とのミキシングが発生し好ましくない。また、ケン化度は高い方が耐現像液性が良好な結果を与え、好ましくはケン化度75%以上である。また、逆に高すぎると組成物の保存安定性が悪くなる（不溶解性異物の発生）傾向にあり、99%以下、更に好ましくはケン化度98%以下が良い。

【0014】また、ポリビニルアルコール樹脂の重合度は通常、4%水溶液粘度（20°C）にて表されており、通常、1~80 cps (mPa·s) 程度のものが一般的である。本発明にて使用するポリビニルアルコール樹脂は、このなかでも通常5 cps以上、また、70 cps以下、好ましくは10 cps以上、また、65 cps以下である。

【0015】本発明では、本発明に悪影響を与えない範囲で他の水溶性樹脂を共存させても良いが、これらの樹脂としては、ポリアクリル酸、ポリビニルビロリドン、水溶性セルロース誘導体等が挙げられる。これらの共存させる樹脂はあまり多くては、本発明の効果を損う怖れがあるので反射防止組成物中の全固型物に対する含有量として通常30重量%以下、好ましくは10重量%以下にするのが良い。

【0016】本発明の組成物は、通常、上記の樹脂と水とを含有してなる。必要に応じ他の有機溶媒を混合使用しても良いが、この溶媒としては、イソプロピルアルコール、ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、メトキシプロパノール、ジアセトンアルコール

等のアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコール類のジアルキルエーテル類；乳酸エチル、ビルビン酸エチル等のヒドロキシ又はオキシアルキカルボン酸アルキルエステル類；ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等が挙げられる。これらの有機溶媒は少ない方が好ましく、水との混合物中に、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。溶媒に対する樹脂の割合は、塗布性や塗布膜厚等を考慮して適宜選定されるが、通常、上記樹脂を溶媒に対して0.1重量%以上、また、50重量%以下程度の割合で含有する。このうち、特に、1重量%以上、また、30重量%以下程度の割合で含有するのが好ましい。

【0017】本発明の反射防止組成物は、通常、照射する光を吸収する吸収材料を含有する。これらの材料の具体例としては、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルファン酸、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン-5-スルファン酸、(4-ベンゾイルイベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド、4-ヒドロキシアゾベンゼン、4-アミノアゾベンゼン、4-クロロ-4'-ジメチルアミノアゾベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノアゾベンゼン、4-(2'-ヒドロキシナフチルアゾ)アゾベンゼン、4-(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニルアゾ)アゾベンゼン、2-メチル-4-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)-5-メトキシアゾベンゼン、クレゾールレッド、メチルレッド、ニュートラルレッド、プロモフェノールレッド、メチルオレンジ、メチルイエロー、チモールブルー、スタンIII、スタンレッドB、スタンオレンジG、CI-ダイレクトイエロー28、CI-ダイレクトイエロー50、CI-ダイレクトイエロー86、アシッドイエロー25、アシッドイエロー38、アシッドイエロー76、アリザリンイエローGG、モーダントイエロー7、モーダントイエロー10、モーダントイエロー12等が挙げられる。

【0018】かかる吸収材料の割合は、吸収材料の吸光係数や反射防止膜の膜厚によって適宜選択されるが、組成物中の溶媒を除く総重量(固形分重量)100重量部当たり、通常50重量部以下、好ましくは40重量部以下、さらに好ましくは30重量部以下であり、また通常1重量部以上、好ましくは3重量部以上、さらに好ましくは5重量部以上である。

【0019】本発明の反射防止組成物は、さらに塗布性の向上のために界面活性剤を含有することができる。かかる添加剤の添加量は、所望の要求性能に応じて適宜選

定される。本発明の反射防止組成物は、基板とフォトレジスト膜との間に塗布され、反射防止膜として作用する。反射防止組成物及びフォトレジスト組成物が順次塗布された後、露光によってフォトレジスト膜に所定のパターンが転写され、現像液によって現像される。

【0020】反射防止膜の上層に塗布されるフォトレジスト組成物としては、従来知られている各種の感放射線性の組成物が使用できる。例えば、従来のg線、i線、エキシマレーザー光(248nm, 193nm)用のフォトレジスト組成物が使用でき、また、材料としてはボジ型、ネガ型のいずれでも使用できる。具体的なフォトレジスト組成物としては、①ポリ桂皮酸ビニル系及びポリイソブレン環化ゴム系の光架橋型のフォトレジスト組成物(例えば、有機合成化学協会誌、第42巻、第11号、979頁)、②1, 2-キノンジアジド化合物とアルカリ可溶性樹脂を有機溶媒に溶解してなるもの(例えば、有機合成化学協会誌、第42巻、第11号、979頁、特開昭62-136637号公報、特開昭62-153950号公報等)、③光照射により発生する酸又は塩基により重合又は解重合して、感放射線性の性能を発現する所謂化学增幅型フォトレジスト組成物(例えば、特開昭59-45439号公報、特開平4-136860号公報、特開平4-136941号公報)等が挙げられる。

【0021】①のフォトレジスト組成物に用いる樹脂としては、ポリビニルアルコールと桂皮酸クロリドより製造されるポリ桂皮酸ビニル系樹脂や、1, 4-シスポリイソブレンを主成分とする環化ゴム系樹脂が挙げられる。これらの樹脂には、必要に応じて、4, 4'-ジアジドカルコンや2, 6-ジ-(4'-アジドベンシリデン)シクロヘキサン等の光架橋剤を添加することもある。

【0022】②のフォトレジスト組成物に用いる1, 2-キノンジアジド化合物としては、フェノール性の水酸基を有する化合物の1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルファン酸エステル誘導体、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルファン酸エステル誘導体、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルファン酸エステル誘導体等が挙げられる。ここで、フェノール性水酸基を有する化合物としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノン類、没食子酸エチル等のポリヒドロキシ安息香酸エステル類、フェノール類とカルボニル化合物類より製造されるビスフェノールAのようなポリフェノール類、ノボラック樹脂等が挙げられる。また、②のフォトレジスト組成物に用いるアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール誘導体とアルデヒド誘導体とを重縮合させたノボラック樹脂類や、アクリル酸誘導体、桂皮酸誘導体、スチレン誘導体、マレイン酸誘導体等をモノマーとしこれらを重合させたポリマー類等が挙げられる。

【0023】③のフォトレジスト組成物としては、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン等の酸に対して不安定な基を有する樹脂と、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアーセナート等の光照射によって酸を発生する化合物とからなり、光照射部が現像液に可溶化又は不溶化するフォトレジスト組成物等が挙げられる(例えば、特開昭59-45439号公報)。また、フェノール誘導体とアルデヒド誘導体とを重縮合させたノボラック樹脂類と、アルコキシメチル化メラミンやアルコキシメチル化尿素等の架橋剤、ハロゲン化メチルトリアジン等の光照射によって酸を発生する化合物とからなり、光照射部が現像液に不溶化するフォトレジスト組成物等も挙げられる。(例えば、特開平4-136860号公報、特開平4-136941号公報)。

【0024】フォトレジスト組成物は通常、有機溶媒を含有するが、有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル等の酢酸エステル類；エチルセロソルブ等の、モノ又はジエチレングリコールのモノ又はジアルキルエーテル類；ブロビレングリコールモノメチルエーテル等の、モノ又はジブロビレングリコールのモノ又はジアルキルエーテル類；ブロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のアルキルセロソルブアセテート類；炭酸エチレン、アーブチロラクトン等のエステル類；メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘンタノン等のケトン類；乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、ビルピン酸エチル等のアルコキシ又はオキシアルキルカルボン酸アルキル類；等が挙げられる。これらの溶媒は樹脂、感光剤等の溶解性、フォトレジスト組成物の安定性等を考慮し適宜選択される。

【0025】また、これらのフォトレジスト組成物は、必要に応じて、塗布性改良のための界面活性剤や感度向上のための増感剤等を含有することもできる。パターン形成に使用される基板としては特に制限はないが、シリコン基板、ガリウム砒素基板等のIC製造用基板が一般的であり、表面にアルミニウム等の反射率の高い層が形成されているものも挙げられる。

【0026】基板上に反射防止組成物を塗布する方法、及び、反射防止膜上にフォトレジスト組成物を塗布する方法に特に制限はなく、スピンドル等を使用して、常法に従って行われる。塗布された反射防止組成物は、通常、ホットプレート等を用いて熱処理し溶媒を除去するが、この温度があまり低いと形成された反射防止膜の耐水性が向上せず、現像時において反射防止膜も溶解されてしまい好ましくない。また、この温度があまり高すぎるとポリビニルアルコールの分解を惹起し、パーティクルの発生の原因となり好ましくない。反射防止膜の良好な耐水性を得るための熱処理温度は110°C以上、また、260°C以下で行うのが良く、好ましくは、115

°C以上、また、240°C以下である。また、この熱処理温度は用いるポリビニルアルコールの種類にもより好適範囲が異なり、前記ポリビニルアルコールの最適ケン化度を含めると、ポリビニルアルコールのケン化度と熱処理温度とを2次元グラフに表した場合の範囲において、点A(ケン化度70%、熱処理温度160°C)、点B(ケン化度70%、熱処理温度240°C)、点C(ケン化度100%、熱処理温度260°C)、点D(ケン化度100%、熱処理温度110°C)の点にて囲まれた範囲の条件が好ましい。また、更に好ましくは、点E(ケン化度75%、熱処理温度170°C)、点F(ケン化度75%、熱処理温度230°C)、点G(ケン化度99%、熱処理温度240°C)、点H(ケン化度99%、熱処理温度115°C)の点にて囲まれた範囲の条件が好ましく、最も好ましくは、点E(ケン化度75%、熱処理温度170°C)、点I(ケン化度75%、熱処理温度200°C)、点J(ケン化度98%、熱処理温度200°C)、点K(ケン化度98%、熱処理温度120°C)の点にて囲まれた範囲の条件が良い。また、熱処理時間は通常30秒以上、また600秒以下であり、好ましくは60秒以上、また300秒以下である。

【0027】本発明の組成物は、また、熱処理時による収縮率が従来のものより大きいので、塗布時には比較的厚い膜でステップカバレッジが良好になるように塗布できる一方で、その後の熱処理によって膜を収縮させて最終的に薄い膜厚の反射防止膜を得ることができる。その結果、本発明の反射防止組成物を用いれば、ステップカバレッジが良好でかつ薄い膜厚の反射防止膜を形成させることができる。反射防止膜の良好な耐水性を得るために、前記の熱処理温度は200°C以下で十分であるが、この大きく収縮させて薄い膜厚の反射防止膜を得るために、更に高温、例えば、200~220°Cまで、さらには220~260°Cの高温にて熱処理することもできる。しかし、あまり高温、長時間の熱処理ではポリビニルアルコールが分解し、膜が変質するので好ましくない。

【0028】なお、本発明の組成物では上記の熱処理を行っても、ドライエッティング性が、例えばノボラック樹脂、ボリイミド樹脂等に比較して良好である。(ドライエッティング耐性が低い。)

このようにして得られる反射防止膜の膜厚は、反射防止膜中の吸光剤の濃度、フォトリソグラフィーブロセスからの要求等により異なるが、0.05~2μm程度、通常0.1~1μm程度である。

【0029】反射防止膜形成後のフォトレジスト組成物の塗布方法、露光方法、現像方法等については従来公知の様々な方法を採用することができる。塗布されたフォトレジスト組成物の膜厚は、通常0.3~5μm程度である。また、フォトレジスト組成物の塗布後、加熱乾燥処理を行ってもよく、通常、ホットプレート等を用い

て、70～130°Cで30～120秒間行われる。

【0030】形成されたフォトレジスト膜に像転写を行うのに使用する露光波長としては、通常g線(436nm)、i線(365nm)、XeC1エキシマレーザー光(308nm)、KrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)等が有効である。フォトレジスト膜を露光後、必要に応じて露光後加熱(PEB)を行ってもよい。PEBの条件としては、ホットプレート等を用い、70～130°Cで60～120秒程度の条件が好適に使用される。ホットプレートの代わりにコンベクションオーブンを用いてもよいが、この場合は通常ホットプレートを使用した場合よりも長い時間が必要とされる。

【0031】露光後にフォトレジストを現像するための現像液としては、通常アルカリ水溶液が用いられ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩等の水溶液もしくは、これにアルコール等を添加したものが挙げられる。また、必要に応じて界面活性剤等を添加して使用することもできる。現像時間は30～180秒程度、現像温度は15～30°C程度が望ましい。なお、現像液は、通常、使用に際し濾過して不溶物を除去して使用される。

【0032】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨をこえない限りこれらの実施例になんら限定されるものではない。なお、以下の実施例のフォトレジスト組成物の取り扱いは、特に説明がない場合はすべて500nm以下の光を遮光した蛍光灯を用いた(所謂イエロールーム)クラス100のクリーンルーム内にて行った。

【0033】(実施例1) ポリビニルアルコール(日本合成化学工業(株)製、GH-20、ケン化度: 8.6. 5～8.9. 0%) 5. 1gと5-(3'-ニトロフェニルアゾ)サルチル酸(アリザリンイエローGG)のテトラメチルアンモニウム塩1. 4gとを水9.3gに溶解した。これを、孔径0. 2μmのメンブレンフィルターにて濾過し反射防止組成物Aを調製した。

【0034】一方、m-クレゾール、p-クレゾール及び2, 5-キシレノール(モル比=5:4:1)並びに、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド(モル比=8:2)より合成したクレゾール系ノボラック樹脂(平均分子量3, 500) 14. 0gと、m-クレゾール及びアセトアルデヒドより合成したノボラック樹脂(平均

分子量1, 000)と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォン酸クロリドから合成した感光剤(平均エステル化率40%) 7. 3gとを、3-メトキシプロピオン酸メチル5.6gに溶解した。これを、孔径0. 2μmのメンブレンフィルターにて濾過しフォトレジスト組成物Aを調製した。

【0035】この反射防止組成物Aを、アルミニウムを厚さ0. 2μmにスパッタリングしたシリコンウェハー上にスピンドルコーターで塗布した後、180°Cで60秒間ホットプレート上でベーキングし、0. 2μm厚の反射防止膜を形成させた。この反射防止膜上に、更にフォトレジスト組成物Aを同様にスピンドルコーターで塗布した後、80°Cで90秒間ホットプレート上でベーキングして1. 07μm厚のフォトレジスト膜を形成させた。

【0036】得られた反射防止膜とフォトレジスト膜とのミキシングの様子を調べた結果を表-1に示す。このウェハーをi線ステッパー(ニコン(株)製 NA=0. 5)を用いて常法に従って露光し、PEB(110°C、90秒間)及び現像(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2. 38重量%水溶液を使用、23°C、60秒)を行った。

【0037】0. 5μmのライン&スペースが1:1に仕上がる露光量での転写されたパターンの断面形状を、電子顕微鏡を用いて観察した結果を表-1に示す。また、この際、反射防止膜は現像時に溶解除去されず残存していた。一方、反射防止組成物Aを1μmの段差のあるパターンを有するシリコンウェハー上にスピンドルコーターで塗布し、0. 20μm厚の反射防止膜を形成させた。

【0038】この反射防止膜を、さらに200°Cで60秒間ホットプレート上でベーキングした。得られた膜の膜厚を測定し、熱処理による膜厚の減少を調べ、また、この時の段差部のステップカバレッジの様子を調べた。結果を表-1に示す。さらにまた、上記と同様の方法によって得た膜厚が0. 5μmの熱処理した反射防止膜付ウェハーと、前記と同様にフォトレジスト組成物Aをシリコンウェハーにスピンドルコーターで塗布した後、80°Cで90秒間ホットプレート上でベーキングして得られたフォトレジスト膜付ウェハーとを、それぞれ準備し、これらの塗布膜の酸素プラズマによるドライエッチング(圧力1.5Pa、RF電力300W、エッチングガス: 酸素)の速度を測定し、反射防止膜とフォトレジスト膜とのエッチング速度比(反射防止膜のエッチング速度/フォトレジスト膜のエッチング速度)を求めた。結果を表-1に示す。

【0039】(実施例2) ポリビニルアルコール(和光純薬(株)製、重合度約2000、重量平均分子量88, 000、ケン化度7.8～8.2%) 4. 8gと2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルフォン酸(3水塩)(シブロ化成(株)製、SEESORB

101S) 1.2 gとを水94 gに溶解した。これを、孔径0.2 μmのメンブレンフィルターにて濾過し反射防止組成物Bを調製した。

【0040】一方、ポリビニルフェノール(丸善石油化学(株)製、重量平均分子量: 5,200)の部分t-ブトキシカルボニル化物2.0 gと、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノールのt-ブトキシカルボニル化物8.6 gと、トリフェニルスルフォニウムトリフレート(みどり化学(株)社製)1.4 gとを、ジエチレングリコールジメチルエーテル78 gに溶解した。

【0041】これを、孔径0.2 μmのメンブレンフィルターにて濾過しフォトレジスト組成物Bを調製した。この反射防止組成物Bをシリコンウェハーにスピンドルで塗布した後、200°Cで300秒間ホットプレート上でベーキングして、0.2 μm厚の反射防止膜を形成させた。この反射防止膜上に、更に前記フォトレジスト組成物Bを、同様にスピンドルで塗布した後、120°Cで90秒間ホットプレート上でベーキングして、フォトレジスト膜付ウェハーを得た。この際、ウェハーを複数枚用意し、約0.01 μm間隔で0.9から1.05 μmまでの膜厚となるようにした。

【0042】得られた反射防止膜とフォトレジスト膜とのミキシングの様子を調べた結果を表-1に示す。得られたウェハーをエキシマレーザーステッパー(ニコン(株)製、NA=0.42)を用い常法に従って露光(KrFエキシマレーザー)し、PEB(80°C、90秒間)及び現像(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%水溶液を使用、23°C、60秒)を行った。

【0043】2 mm角の抜きパターンのフォトレジスト膜が基板まで現像、除去されるのに要する最低露光量(Eth)を測定した。前記のように、この感度は、フォトレジスト膜厚の変化に伴い周期的に変化するが、この場合のフォトレジスト膜厚0.93 μm及び1.00 μm(上記の周期の山、谷に相当する)での感度比(膜厚0.93 μmでのEth/膜厚1.00 μmでのEth)を測定した。結果を表-1に示す。また、実施例1と同様にして、0.2 μm厚の反射防止膜の熱処理による膜厚の減少を調べ、また、この時の段差部のステップカバレッジの様子を調べた。結果を表-1に示す。

【0044】(実施例3)ポリビニルアルコールを和光純薬(株)製のものから、電気化学工業(株)製のもの(H-20、ケン化度95.0~96.0%)に代えた以外は実施例2と同様にして反射防止組成物Cを調製し、以下実施例2と同様にしてフォトレジスト膜厚0.93 μm及び1.00 μmでの感度比を測定した。結果を表-1に示す。

【0045】(比較例1)反射防止組成物を塗布しなかったこと以外は実施例1と同様にして、0.5 μmのラ

イン&スペースが1:1に仕上がる露光量での転写されたパターンの断面形状を観察した。結果を表-1に示す。

(比較例2)反射防止組成物を塗布しなかったこと以外は実施例2と同様にして、フォトレジスト膜厚0.93 μm及び1.00 μmでの感度比を測定した。結果を表-1に示す。

【0046】(比較例3)m-クレゾール及びp-クレゾール(モル比=6:4)並びにホルムアルデヒドより合成したクレゾール系ノボラック樹脂(平均分子量12,000)7.6 g、ビロガロールとアセトンより合成したノボラック樹脂(平均分子量1,300)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルфон酸クロリドより合成した感光剤(平均エステル化率50%)0.13 g、及び、4-(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニルアゾ)アゾベンゼン(三菱化学(株)製)2.5 gを、3-メトキシプロビオン酸メチル90 gに溶解した。これを、孔径0.2 μmのメンブレンフィルターにて濾過し反射防止組成物Dを調製した。

【0047】この反射防止組成物Dを反射防止組成物Aに代えて用いたこと、及び、反射防止組成物Dを塗布後の熱処理条件を250°Cで600秒間に代えたこと以外は実施例1と同様にして反射防止膜とフォトレジスト膜(フォトレジスト組成物A)とのミキシングの様子、及び、0.5 μmのライン&スペースが1:1に仕上がる露光量での転写されたパターンの断面形状を調べた。結果を表-1に示す。また、この際、反射防止膜は現像時に溶解除去されず残存していた。

【0048】また、実施例1及び2と同様にして、熱処理による膜厚の減少を調べ、また、この時の段差部のステップカバレッジの様子を調べた。結果を表-1に示す。さらにまた、反射防止膜の初期の膜厚を0.20 μmから0.13 μmとしたこと以外は同様にして、熱処理による膜厚の減少と段差部でのステップカバレッジの様子を調べた。結果を表-1に示す。さらにまた、反射防止膜Aを反射防止膜Dに代えた以外は実施例1と同様にして、反射防止膜とフォトレジスト膜とのエッティング速度比を求めた。結果を表-1に示す。

【0049】(比較例4)ポリビニルアルコールをブルラン(林原(株)製)に代えた以外は実施例1と同様にして、露光、現像を行った。現像後に光学顕微鏡にて転写されたパターンを観察したところ1.0 μm以下のパターンは殆どが剥がれて消失していた。

(比較例5)反射防止組成物Aを反射防止組成物Dに代えた以外は実施例1と同様にして、露光、現像を行った。現像後に光学顕微鏡にて転写されたパターンを観察したところ、反射防止膜とフォトレジスト膜がミキシングを起こしており、解像度、パターン形状等は反射防止組成物Aを用いなかった比較例1よりもはるかに劣っていた。

【0050】

\* \* 【表1】  
表-1

	反射 防 止 組 成 物	フォトレジ スト 膜 と の ミ キ シ ン グ	パ タ ー ン の 断 面 形 状	熱 処 理 に よ る 膜 厚 の 減 少 (膜 厚 0.20 μm)	ス テ ッ プ カ バ レ ッ ジ (膜 厚 0.20 μm)	イ オ ン グ 速 度 比	感 度 比	熱 処 理 に よ る 膜 厚 の 減 少 (膜 厚 0.13 μm)	ス テ ッ プ カ バ レ ッ ジ (膜 厚 0.13 μm)
実施例 1	A	ミキシング せず	アンダーカット なく、良好	0.11 μm	良 好	1.5 以上	-	-	-
実施例 2	B	ミキシング せず	-	0.12 μm	良 好	-	1.03	-	-
実施例 3	C	ミキシング せず	-	-	-	-	1.03	-	-
比較例 1	なし	-	アンダーカット あり	-	-	-	-	-	-
比較例 2	なし	-	-	-	-	-	1.26	-	-
比較例 3	D	ミキシング せず	アンダーカット なく、良好	0.15 μm	良 好	1	-	0.10 μm	不 良

【0051】なお、表-1において、アンダーカットの有無とは、現像後得られたレジストパターンにおいて、基板付近でのくい込み（アンダーカット）の有無を示す。この様子を図1に示す。図1はレジストパターンを示す模式的断面図であって、(a)はアンダーカットがなく良好な状態を、(b)はアンダーカットがある状態を、それぞれ示す。図1(a)では、フォトレジスト11が基板又は反射防止膜12の上に矩形を保っているのに対し、図1(b)では基板又は反射防止膜12の付近においてフォトレジスト11にくいこみがみられる。

【0052】また、図2は、ステップカバレッジの良否を示す模式的断面図である。図2において、(a)はステップカバレッジが良好な状態を、(b)は不良の状態を、それぞれ示す。図2(a)においては、段差を有する基板21上に形成された反射防止膜20が、段差部においても均一な膜厚で形成されている。一方図2(b)においては、同様の基板21上に形成された反射防止膜20が、段差部で均一な膜厚になっておらず、エッジが十分にカバーされていない。

## ※【0053】

20 【発明の効果】本発明によれば、環境面で問題となる有機媒体の使用量が少なくて良好に反射防止膜を形成することができ、基板からの光の反射を防ぐための反射防止膜として使用でき、フォトレジストとのミキシングが抑制され、薄い膜厚でもステップカバレッジが良好で、且つドライエッキング性が良好な反射防止組成物を提供することができる。また、解像度の低下やレジストパターンの変形が少なく、また塗布膜厚の変化による感度の変化が抑制されたパターン形成方法を提供することができる。

## 30 【図面の簡単な説明】

【図1】レジストパターンを示す模式的断面図。

【図2】ステップカバレッジの良否を示す模式的断面図。

## 【符号の説明】

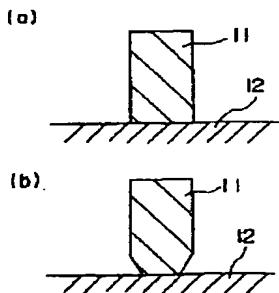
11 フォトレジスト

20 反射防止膜

21 基板

※

【図1】



【図2】

